Ueber

einige Derivate des Meta- und Paraxylols

sowie

Versuche zur Darstellung von isomeren Naphtalinderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

von

F. S. Kipping.

München, 1887.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548321_0060

Ueber

einige Derivate des Meta- und Paraxylols

sowie

Versuche zur Darstellung von isomeren Naphtalinderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

von

F. S. Kipping.

München, 1887.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden unter Leitung des Herrn Prof. A. v. Baeyer und Herrn Dr. W. H. Perkin angestellt, und erlaube ich mir denselben für ihre Unterstützung und das Interesse, das sie meinen Arbeiten entgegenbrachten, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die complizierteren Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe enthalten zwei oder mehr Benzolkerne, welche sich mit einander condensirt haben, wie durch folgende Figuren ersichtlich wird:

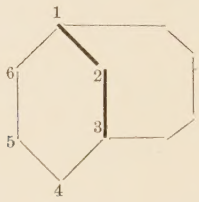
Naphtalin.

Anthracen.

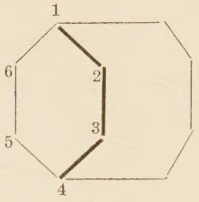
Phenanthren.

Wenn man diese und ähnliche Schemata betrachtet, so bemerkt man, dass die Benzolkerne, aus welchen diese Körper bestehen auffallender Weise immer in der 1. 2. oder Orthostellung (i. e. durch die dicken Linien bezeichnet) mit einander verbunden sind.

Nach dem Stand unserer jetzigen Kenntnisse liegt nun kein Grund vor, weshalb nicht isomere Naphtalinderivate existiren sollten, deren Konstitution durch die Formeln



I.



II.

ausgedrückt werden könnten.

In Formel I sind drei Kohlenstoffatome in den beiden Benzolkernen gemeinsam enthalten, und der äussere Ring besteht aus sieben Kohlenstoffatomen, während in Formel II vier Kohlenstoffatome den beiden Benzolkernen gemeinsam, und acht im äussern Ring enthalten sind.

Da nun gegenwärtig kein experimenteller Beweis vorhanden ist, welcher über die Existenzfähigkeit solcher Körper entscheidet, schien von Interesse Versuche zur synthetischen Darstellung solcher Kohlenwasserstoffderivate anzustellen, und sollen im ersten Theil dieser Arbeit die zu diesem Zwecke ausgeführten Experimente beschrieben werden.

Leider ist es mir nicht gelungen solche Verbindungen zu gewinnen. Die Existenzfähigkeit solcher Acht- und Neun-Kohlenstoff Ringe aber, wird durch diese Versuche sehr unwahrscheinlich gemacht, und findet in der von Baeyer aufgestellten „Spannungstheorie“ (Ber. XVIII 2277) Erklärung.

Im zweiten Theil habe ich die Darstellung von meta- und para-Xylylencyanid beschrieben, sowie die durch Verseifung dieser Körper entstehenden meta- und para-Phenylendiessigsäuren. Diese Säuren, wie auch die meta- und para-Phenylendipropionsäuren hatten nämlich insofern ein be-

sonderes Interesse für mich, als sie bei der Anhydridbildung ebenfalls aus mehr als sechs Kohlenstoffatome bestehende, sauerstoffhaltige Ringe geben müssen.

Die Versuche zur Darstellung derselben ergaben jedoch auch in diesem Falle ein negatives Resultat, und wurde meine oben ausgesprochene Ueberzeugung betreffend die Nichtexistenzfähigkeit von solchen meta- und para-Ringen dadurch vollkommen bestätigt.

Erster Theil.

Seit kurzer Zeit ist es Baeyer und Perkin (Ber. XVII 449) gelungen eine Synthese des Naphtalins in folgender Weise auszuführen:

Zunächst gewannen sie durch Einwirkung von Natriumchlormalonsäureester auf Orthoxylylenbromid, Orthoxylylendichlormalonsäureester, der nach folgender Gleichung gebildet wird

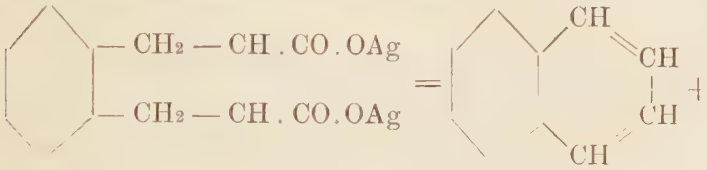
$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,Br\\CH_2\,Br\end{matrix} + 2\,CNa\,Cl\,(CO.OC_2H_5)_2$$
$$= C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,.\,C\,Cl\,(CO.OC_2H_5)_2\\CH_2\,.\,C\,Cl\,(CO.OC_2H_5)_2\end{matrix} + 2\,Na\,Br.$$

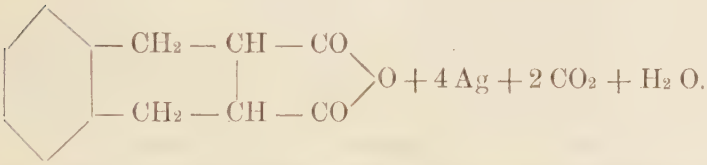
Aus diesem Körper wurde sodann durch Behandeln mit Reductionsmitteln, das Chlor herausgenommen, und so eine Verbindung enthalten in der sich, ähnlich wie im Malonsäureester und allen Körpern, welche die Gruppe $RCH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$ enthalten, ein Wasserstoffatom leicht durch Natrium ersetzbar war. Auf die Natriumverbindung liessen nun Baeyer und Perkin Jod einwirken und erhielten Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,CNa\,(CO.OC_2H_5)_2\\CH_2\,CNa\,(CO.OC_2H_5)_2\end{matrix} + J_2$$
$$= C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - C\,(CO.OC_2H_5)_2\\ \quad\quad\quad |\\CH_2 - C\,(CO.OC_2H_5)_2\end{matrix} + 2\,Na\,J.$$

Derselbe gab durch Verseifen und Kohlensäureabspaltung

Tetrahydronaphtalindicarbonsäure, deren Silbersalz beim Erhitzen in Naphtalin und das Anhydrid der Tetrahydronaphtalindicarbonsäure zersetzt wurde





Wenn nun isomere Naphtaline oder Naphtalinderivate von der oben angedeuteten Constitution existenzfähig sind, so müssen sie in ähnlicher Weise erhalten werden können, indem man statt ortho-, das meta- und para-Xylylenbromid anwendet, und sollen die zu diesem Zwecke angestellten Versuche in Folgendem beschrieben werden.

Experimenteller Theil.

Metaxylylenbromid wurde zuerst durch Bromiren von kochendem Metaxylol von Colson erhalten (Comp. Rend. 99 40). Zur Darstellung von grösseren Quantitäten habe ich die folgende Methode als die geeignetste gefunden: 50 gr. reines Metaxylol wurden in einer Retorte mit Rückflusskühler auf 125—130° C. in einem Oelbade erhitzt, und dann 160 gr. Brom allmählig mittelst eines Tropftrichters zugesetzt. Während der Reaction entwickeln sich Ströme von Bromwasserstoffsäure, welche in Sodalösung geleitet wurde. Wenn alles Brom zugesetzt ist, wird das Product, das nur sehr wenig gefärbt sein darf, in ein Becherglas gegossen und über Nacht zum Krystallisiren stehen gelassen. Die Krystalle werden

dann von der Mutterlauge möglichst getrennt, auf einen Thonteller gebracht, und endlich einmal aus Ligroin umkrystallisirt. Sie haben den von Colson bestimmten Schmelzpunkt 77 ° C.

Metaxylylendichlormalonsäureäthylester.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 . C\,Cl\,(CO . OC_2H_5)_2\\ CH_2 . C\,Cl\,(CO . OC_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Diesen Körper erhielt ich auf folgende Weise: eine Lösung von 4,4 gr. Natrium in möglichst wenig Alkohol wurde mit dem zehnfachen Volum reinen Aethers gemischt und dann eine Lösung von 37,8 gr. Chlormalonsäureester in 500 c c reinem Aether zugegossen. Die Mischung wurde dann gut abgekühlt, 25,5 gr. fein gepulvertes Metaxylylenbromid zugesetzt, und in einem Rundkolben stark geschüttelt. Der zuerst entstehende weisse Niederschlag ist Natriumchlormalonsäureester, in dem Maasse wie das Xylylenbromid sich löst wird dieser Körper jedoch unter Abscheidung von Bromnatrium zersetzt, und zwar unter so starker Wärmeentwickelung dass der Aether zu sieden beginnt. Die Reaction verlauft nach folgender Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,Br\\ CH_2\,Br\end{matrix} + 2\,C\,Na\,Cl\,(CO . OC_2H_5)_2 =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 . C\,Cl\,(CO . OC_2H_5)_2\\ CH_2 . C\,Cl\,(CO . OC_2H_5)_2\end{matrix} + 2\,Na\,Br.$$

Wenn das Xylylenbromid und der Chlormalonsäureester genau abgewogen worden waren, so ist der entstehende Metaxylylendichlormalonsäureester fast ganz rein und die Ausbeute quantitativ.

Er wurde noch zwei Stunden auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler erhitzt, Wasser zugesetzt, die ätherische Lösung abgehoben, nochmals mit Wasser gewaschen, über Chlorcalicum getrocknet, und der Aether abdestillirt, wodurch man das gewünschte Product als ein gelbgefärbtes, dickes Oel erhält, welches auch durch langes Stehen über

Schwefelsäure im Vacuum nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

(1) O . 1615 g . gaben O . 1015 g Ag Cl
(2) O . 2805 g „ O . 1660 g „

Berechnet für $C_{22} H_{28} Cl_2 O_8$	Gefunden	
	(1)	(2)
Cl = 14 . 4%	Cl = 15 . 5%	14 . 6%

Das zuerst analysirte Product enthielt noch unverändertes Xylylenbromid, welchem Umstande der zu hoch gefundene Chlorgehalt desselben zuzuschreiben ist.

Metaxylylendimalonsäureäthylester.

Löst man den im vorhergehenden beschriebenen Metaxylylendichlormalonsäureester in 15 vol. Eisessig und setzt eine geringe Menge Zinkstaub zu, so beginnt unter Erwärmung sofort die Reduction, die nach folgender Gleichung vor sich geht

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH_2\,C\,Cl\,(CO.OC_2 H_5)_2 \\ CH_2\,C\,Cl\,(CO.OC_2 H_5)_2 \end{matrix} + 2\,H_2 =$$

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH_2\,CH\,(CO.OC_2 H_5)_2 \\ CH_2\,CH\,(CO.OC_2 H_5)_2 \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Man schüttelt am besten die Lösung unter zeitweiligen Zusatz von Zinkstaub eine Stunde lang; setzt dann Wasser zu, extrahirt das Ganze oft mit Aether, wäscht die ätherische Lösung behufs Entfernung der Essigsäure mit Wasser und Soda, trocknet über wasserfreiem Kalium carbonat und destillirt endlich den Aether ab. Es resultirt ein Oel, das jedoch erhebliche Quantitäten Chlor enthält. Um dieses zu entfernen, wurde die Reduction mit Eisessig und Zinkstaub wiederholt; nach dreimaligen Behandeln waren nur noch Spuren von Chlor zugegen. Das reinste Product erhielt ich wenn ich mit kleinen Quantitäten auf einmal arbeitete. Um den Körper analysenrein zu bekommen, bediente ich mich der Natriumverbindung.

Dieselbe bildet sich, wenn man eine Lösung der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol, mit dem zehnfachen Volum Aether gemischt, zu einer stark verdünnten ätherischen Lösung des Metaxylylendimalonsäureesters zusetzt, und zwar sofort, als weisser Niederschlag nach folgender Gleichung

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\,CH\,(CO.OC_2H_5)_2 \\ CH_2\,CH\,(CO.OC_2H_5)_2 \end{matrix} + 2\,Na\,OC_2H_5 =$$

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\,C\,Na\,(CO.OC_2H_5)_2 \\ CH_2\,C\,Na\,(CO.OC_2H_6)_2 \end{matrix} + 2\,C_2H_5\,OH.$$

Derselbe wird schnell abgesaugt, mit Aether gewaschen und sofort mit Wasser, oder verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei er in den Ester und Natronlauge resp. Natriumsulfat zerfällt. Ersterer, der sich als Oel abscheidet, wird mit Aether extrahirt, nach dem Trocknen über Chlorcalcium nochmals in genau derselben Weise mit Natriumäthylat behandelt, und nach dem Auswaschen mit Aether mit Wasser zersetzt, das Oel mit Aether extrahirt, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und der Aether abdestillirt.

Ich erhielt den Metaxylylendimalonsäureester so ganz rein als ein dickes, farbloses Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Er ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigsäure etc. unlöslich in Wasser.

Die Analyse gab folgende Zahlen

0.1550 g. gaben 0.3522 g CO_2 und 0.1016 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_8$	Gefunden
C = 62.56%	C = 61.97%
H = 7.11%	H = 7.28%
O = 30.33%	O = 30.75%

Die Natriumverbindung ist ein weisser, fester Körper, der jedoch an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht und sich zersetzt.

Um etwas davon zur Analyse zu erhalten wurden einige

Gram Xylylendimalonsäureester in viel trocknem Aether gelöst, und die berechnete Menge Natriumäthylat, mit 10 Vol. Aether gemischt, hinzugefügt. Den Kolben hielt ich während der ganzen Operation möglichst verschlossen; nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Körper durch zweimaliges Decantiren mit Aether ausgewaschen. Dann wurde er auf ein Filter gebracht und nachher schnell in ein Wägeröhrchen eingefüllt; nach einigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure machte ich dann eine Natriumbestimmung, die Folgendes ergab:

0.4055 g gaben 0.1215 Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{22}H_{28}Na_2O_8$	Gefunden
$Na = 9.9\%$	$Na = 9.7\%$

Metaxylylendimalonsäure.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\,CH\,(CO.OH)_2 \\ CH_2\,CH\,(CO.OH)_2 \end{matrix}$$

Um diesen Körper zu erhalten, wurde der rohe Ester mit etwas mehr als der berechneten Quantität methylalkoh. Kali gekocht, bis auf Zusatz von Wasser kein Oel sich mehr abschied, was nach ungefähr zwei Stunden der Fall war. Der Alkohol wird abdestillirt, die Lösung zur Trockene verdampft, das Kaliumsalz in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die etwas trübe Lösung filtrirt, und die Säure durch zehnmaliges Ausschütteln mit Aether aus dem Filtrat extrahirt.

Metaxylylendimalonsäure bleibt dann nach Abdestilliren des Aethers als ein bräunliches Oel zurück, welches in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Leider konnte es nicht krystallisirt erhalten werden, und wurde deshalb auch nicht analysirt, dass jedoch dem Körper die oben angegebene Formel zukommt ist nicht zweifelhaft, es beweist das die Entstehungsweise, die Zersetzungen

und die Uebereinstimmung mit dem später zu beschreibenden isomeren Parakörper.

Metaphenylendipropionsäure.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\,CH_2\,CO.OH \\ CH_2\,CH_2\,CO.OH \end{matrix}$$

Metaxylylendimalonsäure wird beim Erhitzen durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlendioxyd leicht in Metaphenylendipropionsäure (Metaxylylendiessigsäure) übergeführt.

Diese Operation kann auf zwei Methoden ausgeführt werden:

I. Metaxylylendimalonsäure wird in einem Kolben auf dem Metallbade rasch auf 180° C. erhitzt; sobald die Temperatur höher als 100° C. ist, beginnt die Kohlensäureentwickelung, welche beim Steigen der Temperatur immer heftiger wird. Hat sie aufgehört, so lässt man erkalten, kocht den zurückbleibenden beinahe festen Kuchen mit Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle und filtrirt. Beim Abkühlen setzt sich die neue Säure in schönen farblosen Tafeln ab, welche leicht durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden kann.

II. Diese Methode erfordert einen grösseren Zeitaufwand, aber da sie eine bessere Ausbeute und ein reineres Produkt gibt, ist sie vorzuziehen. Metaxylylendimalonsäure im dreifachen Volum Wasser gelöst, wird im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde auf 100—120° C. erhitzt; man lässt erkalten, öffnet die Capillare um den Druck zu beseitigen, schmilzt wieder zu und erhitzt eine Stunde lang auf 150°. Dies wiederholt man unter Erhitzung auf 180°, bis keine Kohlensäure mehr abgespalten wird. Die zuerst homogene Flüssigkeit hat sich jetzt in zwei Schichten getheilt, von denen die untere in der Kälte erstarrt, während sich die obere zu gleicher Zeit mit blätterigen Krystallen füllte. Um dieses Product zu reinigen, wird das Ganze filtrirt, der Rückstand

auf einen Thonteller gebracht, um Spuren der Mutterlauge zu entfernen, in kochendem Wasser gelöst, und heiss filtrirt. Beim Abkühlen scheidet sich dann Metaphenylendipropionsäure in prachtvollen, glänzenden, farblosen Tafeln aus, welche über Schwefelsäure und dann bei 100° getrocknet, und analysirt werden.

0,1690 g. gaben 0,4010 g CO_2 und 0,0985 g H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden.
C = 64,86%	C = 64,71%
H = 6,31%	H = 6,47%
O = 28,83%	O = 28,82%

In ganz reinem Zustand schmilzt die Metaphenylendipropionsäure bei 146—147° C.; sie ist in heissem Wasser wenig, in kaltem fast gar nicht löslich; ziemlich leicht löst sie sich in Alkohol und Aether. Sie löst sich leicht in Ammoniak und gibt wohl charakterisirte Salze. Das Silbersalz wird als weisse amorphe Masse durch Fällung der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten. Nach sorgfältigem Waschen und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum gab es bei der Analyse folgende Zahlen

0,3318 g. gaben 0,1638 g Ag.

Berechnet für $C_{12}H_{12}Ag_2O_4$	Gefunden.
Ag = 64,45%	Ag = 64,37%

Das Silbersalz ist ein sehr beständiger Körper, schwärzt sich nicht im Licht; Bleiacetat fällt aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes einen amorphen weissen, Kupfersulfat einen hellgrünlichbläulichen, Zinksulfat einen weissen krystallinischen Niederschlag; mit Chlorbaryum entsteht keine Fällung.

Um zu versuchen, ob diese Säure ein Anhydrid bildet, wurde eine kleine Menge eine halbe Stunde bis 250° auf dem Metallbade erhitzt. Sie schwärzt sich unter theilweiser Zersetzung und Entwickelung von Spuren Wassers. Beim stärkeren Erhitzen über freiem Feuer destillirt ein braunes Oel

über, welches bald erstarrt. Nach dem Waschen auf einem Thonteller mit Aether, zeigte das fast farblose Produkt den Schmelzpunkt 145—146° C., und bestand daher aus unveränderter Metaphenylendipropionsäure.

Metaphenylendipropionsäuremethylester.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\,CH_2\,CO.OCH_3 \\ CH_2\,CH_2\,CO.OCH_3 \end{matrix}$$

Diesen Ester erhält man leicht indem man Metaphenylendipropionsaures Silber mit Jodmethyl behandelt. Um ihn darzustellen wird das reine trockene Silbersalz mit dem Ueberschuss einer Lösung von Jodmethyl im zehnfachen Vol. Aether gemischt und fünf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich das ganze Silbersalz unter Abscheidung von gelbem Jodsilber zersetzt. Um den Ester zu isoliren, wird das Jodsilber abfiltrirt und gut mit warmem Aether gewaschen; nach dem Verdampfen des Aethers resultirt ein dickes farbloses Oel, welches nach kurzer Zeit zu einem harten Kuchen von Krystallen erstarrt. Diese wurden auf einen Thonteller gebracht und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol leicht rein erhalten in Form von farblosen, bei 51° schmelzenden Blättchen.

Die Analyse gab folgendes Resultat

0.1570 g gaben 0.3865 grm CO_2 und 0.1065 g H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4$	Gefunden
C = 67.20 %	C = 67.14 %
H = 7.20 %	H = 7.53 %
O = 25.60 %	O = 25.33 %

Metaphenylendipropionsäuremethylester ist sehr leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwieriger in kaltem Methylalkohol löslich. Wenn er in kleinen Mengen erhitzt wird, destillirt er bei hoher Temperatur fast ohne Zersetzung.

Metaphenylendipropionsäureäthylester.

Ausserdem wurde noch der Aethylester dargestellt und

zwar genau auf dieselbe Art wie der Methylester. Derselbe bildet ein farbloses Oel, welches unter 60 mm Druck bei 247 –250° C. unzersetzt siedet, und gab bei der Analyse folgende Zahlen

0.1243 g gaben 0.3171 g CO_2 und 0.0866 g H_2O

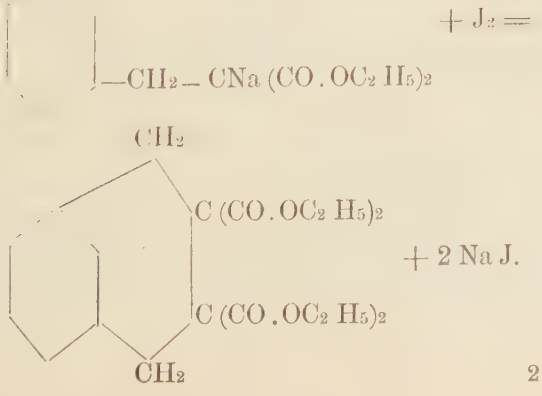
Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,CH_2\,CO\,.\,OC_2H_5\\CH_2\,CH_2\,CO\,.\,OC_2H_5\end{matrix}$	Gefunden
C = 69.07 %	C = 69.55 %
H = 7.91 %	H = 7.74 %
O = 23.02 %	O = 22.71 %

Versuche zur Synthese eines Metanaphtalinderivates.

Behandelt man Metaxylylendimalonsäureester mit Natriumäthylat, so entsteht, wie schon gezeigt (Seite 7), eine farblose Verbindung von der Constitution

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,CNa\,(CO\,.\,OC_2H_5)_2 & (1)\\CH_2\,CNa\,(CO\,.\,OC_2H_5)_2 & (3)\end{matrix}$$

Es schien wahrscheinlich, dass dieser Körper bei zweckmässiger Behandlung mit Jod (oder Brom) ein metahydrirtes Naphtalinderivat bilden würde, analog wie der Natriumorthoxylylendimalonsäureester durch Jod in Tetrahydronaphalintetracarbonsäureester übergeführt wird, und zwar nach folgendem Schema



Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt: — die berechnete Menge Natrium wird in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, nach Verdünnung mit etwa dem zehnfachen Volumen trockenen Aethers in eine verdünnte trockene ätherische Lösung von Metaxylylendimalonsäureester gegossen, und dann zu dem Gemisch, unter tüchtigem Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge ätherischer Jodlösung hinzugefügt.

Unter unerheblicher Erwärmung verschwindet anfangs die braune Farbe des Jods momentan, und in einigen Minuten ist die Reaction zu Ende; durch Zufügen von Wasser wird sodann das ausgeschiedene Jodnatrium gelöst und eine geringe Färbung, welche von dem überschüssigen Jod herrührt, mittelst schweflige Säure zerstört. Die farblose ätherische Lösung wäscht man mit Wasser, und trocknet; nach Abdestilliren des Aethers bleibt dann ein dickes, braunes Oel zurück — der Ester einer vierbasischen Säure.

Dieser Ester war nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade mit einer wässerigen Lösung von methylalkoholischem Kali vollständig verseift. Der Alkohol wurde abdestillirt, die Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, von etwaigen Verunreinigungen abfiltrirt und wiederholt mit Aether extrahirt und derselbe abdestillirt, wodurch die Säure als dickes, braunes Oel erhalten wurde. Dasselbe war jedoch nicht zum Krystallisiren zu bringen und habe ich deshalb durch Kohlensäureabspaltung die vierbasische in eine zweibasische Säure übergeführt.

Dies geschah durch rasches Erhitzen in einem Metallbade auf 150—200°; leider wird dabei ein Theil der Substanz zerstört. Aus dem Rückstande, der bald erstarrt, erhielt ich die reine Säure in folgender Weise: derselbe wurde in Ammoniak gelöst und über Schwefelsäure stehen gelassen, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war; dann wurde filtrirt und durch Versetzen mit Silber-

nitrat das Silbersalz gewonnen, das als brauner amorpher Niederschlag ausfiel: Aus diesem erhielt ich sodann nach sorgfältigem Waschen und Trocknen, durch zweistündige Einwirkung von ätherischer Jodäthyllösung auf die bekannte Weise den Ester, und zwar nach dem Abdestilliren des Aethers als schwach bräunlich gefärbtes Oel, welches zur Reinigung im Vacuum fraktionirt wurde.

Zuerst ging etwas Jodäthyl über, dann stieg das Thermometer rasch auf 200° C und zwischen 200—250° C destillirte (bei 60 mm Druck) fast alles über. Durch weiteres Fraktioniren wurde der reine Ester gewonnen, welcher unter dem erwähnten Druck bei 247- -250° siedet, und ein farbloses, dickes Oel darstellt.

Dasselbe wurde analysirt, doch konnten auch die erhaltenen Zahlen nicht zu der Ueberzeugung bringen, dass wirklich die Ringbildung stattgefunden hatte. Der Phenylendipropionsäureester unterscheidet sich wie aus den Formeln

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,CH_2\,CO\,.\,OC_2H_5\\ CH_2\,CH_2\,CO\,.\,OC_2H_5\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,CH\,.\,CO\,.\,OC_2H_5\\ |\\ CH_2\,CH\,.\,CO\,.\,OC_2H_5\end{matrix}$$

ersichtlich wird von dem zu erwartenden Körper nur durch Mehrgehalt zweier Atome Wasserstoff, und da ich den Ester nicht identificiren könnte, so wurde derselbe in die Säure übergeführt um auf diese Weise Sicherheit zu gewinnen. Ich verseifte durch zweistündiges Kochen mit methylalkoholischem Kali und erhielt nach Entfernung des Alkohols, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, Extrahiren mit Aether und Verdunsten desselben, die freie Säure als weisse feste Masse.

Sie wurde aus Wasser umkrystallisirt, besass in reinem Zustande den Schmelzpunkt 145—147° C, und zeigte alle Eigenschaften der Metaphenylendipropionsäure.

Der Versuch wurde wiederholt, und diesmal die rohe, zweibasische Säure nicht in den Ester übergeführt, sondern

direkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das Resultat war genau dasselbe, und konnte Nichts als Metaphenylendipropionsäure isolirt und nachgewiesen werden.

Man könnte nun noch annehmen, dass durch Erhitzen der trockenen vierbasischen Säure auf 200° der zuerst entstandene Ring gesprengt wurde. Um auch diesem Einwand möglichst zu begegnen, wurde der Versuch aus wie folgt in etwas modificirter Weise ausgeführt: zu einer Lösung von 1,4 g Natrium in 15 g absolutem Alkohol, die mit 50 cc Aether verdünnt worden war, wurden 12 g Metaxylylendimalonsäureester zugefügt und die Mischung bis zur völligen Abscheidung der Natriumverbindung stehen gelassen. Zum Herausnehmen des Natriums verwendete ich statt des Jodes Brom, da dasselbe möglicherweise energischer hätte wirken können; zwar wurden 4,6 g davon unter sorgfältiger Abkühlung tropfenweise zugefügt.

Jeder Tropfen wurde sofort entfärbt, nur die beiden letzten verursachten eine schwach gelbliche Färbung. Den Ester isolirte ich sodann genau wie oben angegeben, verseifte ihn ohne weiteres durch zweistündiges Kochen mit methylalkoholischem Kali und erhielt endlich 13 g der vierbasischen Säure, ebenfalls wieder in Gestalt eines nicht krystallisirenden braunen Oels. Dasselbe wurde nicht in trockenem Zustande erhitzt, sondern mit 30 g Wasser gemischt, und die Lösung im zugeschmolzenen Rohr zuerst auf 110°, dann auf 150° und schliesslich auf 180° erhitzt, bis alle Kohlensäure abgespalten war.

De rRohrinhalt bestand nachher aus zwei Schichten, von denen die untere nach längerem Stehen beinahe fest wurde, während die obere sich mit Krystallen füllte. Letztere wurden abfiltrirt und durch ihren Schmelzpunkt, wie durch die sonstigen Eigenschaften leicht als Metaphenylendipropionsäure erkannt. Die untere Schicht lieferte nach dem

Auskochen mit Wasser und Krystallisiren lassen, ebenfalls ganz reine Metaphenylendipropionsäure und zwar circa $1^1/_2$—2 g; ausserdem hatten sich 3 g schwarzer harziger Masse gebildet, aus der nichts Krystallisirtes erhalten werden könnte. Die von Krystallen abgegossene Mutterlauge wurde dann noch eingedampft, hinterliess jedoch Nichts als eine sehr stark mit harziger Substanz verunreinigte Metaphenylendipropionsäure, die in Form eines gelben Oeles zurückblieb.

Das Product der Einwirkung von Brom auf die Natriumverbindung des Metaxylilendimalonsäureesters liefert also beim Abspalten von Kohlensäure Nichts als Metaphenylendipropionsäure, woraus folgt, dass dies Product selbst aus Metaxylylendimalonsäure besteht. Es ist dies sehr bemerkenswerth, und meines Wissens eine noch nicht beobachtete Erscheinung, dass aus der Natriumverbindung eines Säureesters derselbe Säureester durch Halogeneinwirkung zurückgebildet werden kann. Ich kann dies nur so erklären, dass zunächst das Brom (oder Jod) einen Theil der Substanz vollständig zerstört unter Bromwasserstoffbildung, und dieser Bromwasserstoff den Rest, unter Entstehung von Bromnatrium, in den Ester zurückverwandelt.

Jedenfalls ist durch obige Versuche nachgewiesen, dass ein Metaring auf diese Weise nicht erhalten werden kann, und dass die Existenzfähigkeit eines solchen überhaupt sehr unwahrscheinlich ist.

Paraxylylendichlormalonsäureester.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\,C\,Cl\,(CO\,.\,OC_2H_5)_2 & (1) \\ CH_2\,C\,Cl\,(CO\,.\,OC_2H_5)_2 & (4) \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 36.8 g Chlormalonsäureester in 500 cc trockenem Aether gelöst, eine mit dem zehnfachen Vol. Aether verdünnte Lösung der berechneten Menge Natrium in Alkohol hinzugefügt, in die Mischung 25 g Paraxylylenbromid eingetragen und das Ganze heftig geschüttelt.

Zunächst fällt wieder die Natriumverbindung des Chlormalonsäureesters aus, die in dem Maasse, wie das Paraxylylenbromid sich löst, weiter zersetzt wird, und zwar in diesem Falle ohne bemerkbare Erwärmung. Es entsteht Bromnatrium das sich unlöslich abscheidet, die Reaction verläuft also in derselben Weise wie bei Anwendung von Melaxylylenbromid jedoch weniger energisch.

Nach 4 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler wird zweimal mit Wasser geschüttelt, um das Bromnatrium zu lösen, und aus der getrockneten ätherischen Lösung der Paraxylylendichlormalonsäureester als ein dickes bräunlich gefärbtes Oel erhalten. Die Ausbeute ist eine quantitative.

Im Gegensatz zu der Metaverbindung, die nicht krystallisirt, schied sich aus dem Product nach mehrstündigem Stehen eine reichliche Menge von Krystallen ab, die durch Ausbreiten auf einem Thonteller von anhaftender Mutterlauge befreit, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollends gereinigt wurden. Ich erhielt den Körper so in schönen, durchsichtigen sechsseitigen Tafeln. Er schmilzt bei 86° bis 87° C., und ist in Aether, Ligroin, Essigsäure etc. leicht, in Wasser aber unlöslich.

Die Chlorbestimmung ergab Folgendes:

0.3715 g. gaben 0.2200 g. Ag Cl

Berechnet für $C_{22} H_{28} Cl_2 O 8$	Gefunden
Cl = 14 . 4%	Cl = 14 . 6%

Paraxylylendimalonsäureester.

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH_2\ CH\ (CO\ .\ OC_2 H_5)_2 \\ CH_2\ CH\ (CO\ .\ OC_2 H_5)_2 \end{matrix}$$

Diesen Körper erhält man, ganz wie den Melaxylylendimalonsäureester, leicht durch Reduktion der oben beschriebenen Chlorverbindung mittelst Zinkstaub. Circa 15g derselben wurden in Eisessig gelöst und unter einer Stunde lang fortgesetztem Schütteln successive kleine Portionen

Zinkstaub zugesetzt. Nach Zusatz von Wasser extrahirt man mit Aether, wäscht mit Wasser und Sodalösung, um die Essigsäure zu entfernen, trocknet über Kaliumcarbonat und destillirt den Aether ab.

Der Rückstand ist noch chlorhaltig, wie der auch bei dem Metaester der Fall war; man wiederholt daher die Operation noch zwei Mal. Keinesfalls ist es rathsam grössere Mengen als 15 g auf einmal anzuwenden.

Zuletzt wurde ein fast halogenfreies, schwach bräunlich gefärbtes Oel erhalten, welches nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum reichliche Mengen von farblosen Krystallen absetzte. Diese erhält man sofort rein, wenn man sie auf einem Thonteller ausbreitet und behufs Entfernung von anhaftenden Verunreinigungen mit Alkohol wäscht. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurden sie analysirt, und dabei die folgenden auf die Formel des Paraxylylendimalonsäureesters stimmenden Zahlen erhalten.

0.2285 g. gaben 0.5215 g. CO_2 und 0.1495 g. H_2O

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_8$	Gefunden.
C = 62 . 56%	C = 62 . 24%
H = 7 . 11%	H = 7 . 27%
O = 30 . 33%	O = 30 . 49%

Der Körper bildet schöne, farblose Krystalle, schmilzt bei 51° C. und ist in Aether leicht, in Alkohol weniger, und in Wasser gar nicht löslich.

Auch er vermag eine Natriumverbindung zu bilden, die sich genau wie die des Metakörpers bildet. Sie wurde unter den schon früher beschriebenen Vorsichtsmassregeln dargestellt und analysirt, und dabei das folgende Resultat erhalten.

0.5010 g. gaben 0.1520 g. Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{22}H_{28}Na_2O_8$	Gefunden.
Na = 9 . 9%	Na = 9 . 8%

Der Körper ist äusserst hygroscopisch und zersetzt sich

sehr schnell an der Luft; auf Zusatz von verdünnten Säuren oder Wasser regenerirt sich sofort der Ester.

Paraxylylendimalonsäure.

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH_2\ CH\ (CO\ OH)_2 \\ CH_2\ CH\ (CO\ OH)_2 \end{matrix}$$

wurde durch Verseifen des Esters (vierstündiges Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali) gewonnen. Nach Beendigung der Reaction dampft man zur Entfernung des Alkohols zur Trockene ein, löst in wenig Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, und extrahirt mit Aether. Derselbe wird dann abdestillirt und man erhält die Säure als dicken Syrup, der beim Stehen vollständig zu einer Krystallmasse erstarrt. Den Kuchen bringt man auf einen Thonteller und lässt zwei Tage stehen, um die anhaftenden öligen Producte vollständig zu entfernen; dann wird in wenig warmem Wasser gelöst und mit Thierkohle gut geschüttelt. Nach dem Filtriren lässt man über Schwefelsäure im Vacuum verdunsten und erhält so die Säure rein als ein weisses krystallinisches Pulver, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure mit folgendem Resultat analysirt wurde:

0.1982 g gaben 0.3905 CO_2 und 0.0885 g H_2O

Berechnet für $C_{14} H_{14} O_8$	Gefunden.
C = 54 . 2%	C = 53 . 7%
H = 4 . 5%	H = 4 . 9%
O = 41 . 3%	O = 41 . 4%

Beim Erhitzen schmilzt die Paraxylylendimalonsäure bei circa 195° unter Zersetzung und heftiger Kohlensäureentwickelung; nach Beendigung derselben erstarrt die Masse plötzlich wieder und schmilzt dann bei weiterem Erhitzen bei 223°, dem Schmelzpunkt der Paraphenylendipropionsäure (siehe unten).

Das Silbersalz, durch Fällen aus der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten, bildet einen weissen

käsigen Niederschlag in dem eine Silberbestimmung vorgenommen wurde.

0.5843 g. gaben 0.3393 g. Silber.

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,CH\,(CO\,.\,OAg)_2\\CH_2\,CH\,(CO\,.\,OAg)_2\end{matrix}$	Gefunden
Ag = 58.47%	Ag = 58.07

Auch Bleiacetat, Chlorbaryum und Chlorcalcium fällen die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes.

Paraphenylendipropionsäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,CH_2\,CO\,OH.\\CH_2\,CH_2\,CO\,OH.\end{matrix}$$

Wie schon oben angedeutet, verliert die Paraxylylendimalonsäure beim Erhitzen sehr leicht zwei Moleküle Kohlendioxyd und zwar unter Bildung von Paraxylylendipropionsäure. Die Abspaltung der Kohlensäure wird wieder am geeignetsten bewerkstelligt, indem man 1 Theil der Säure in 3 Theilen Wasser löst und im zugeschmolzenen Rohr auf 120—180° erhitzt bis kein Gas mehr beim Oeffnen der Capillare entweicht, also genau wie bei der Darstellung der Metaphenylendipropionsäure schon des Näheren beschrieben wurde. Die Reaction verläuft sehr glatt; nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit im Rohr mit harten körnigen Massen gefüllt, welche abfiltrirt und auf dem Thonteller von der Mutterlauge befreit wurden.

Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man dann die reine Säure in sehr charakteristischen, farblosen, warzigen Krystallaggregaten; am besten löst man in möglichst wenig siedendem Methylalkohol und lässt 24 Stunden stehen.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Productes ergab folgende Zahlen

0.1770 g. gaben 0.4200 CO_2 und 0.1010 H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden
C = 64.86%	C = 64.93%
H = 6.31%	H = 6.34%
O = 28.83%	O = 28.93%

Paraphenylendipropionsäure schmilzt bei 223—224° C. in kaltem Methyl- und Aethyl-Alkohol, löst sich schwer in heissem Wasser sehr wenig, in kaltem gar nicht.

Das Silbersalz der Säure wurde näher untersucht, es bildet sich beim Zusatz von Silbernitrat zu einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes als weisser, amorpher Niederschlag, der sich am Licht nicht schwärzt. Eine Silberbestimmung in demselben lieferte folgendes Resultat

0.4300 g gaben 0.2125 g Ag.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$	Gefunden
Ag = 49.45%	Ag = 49.42%

Von den übrigen Salzen mögen die folgenden erwähnt werden:

Mit Kupfersulfat entsteht ein grünlich weisser Niederschlag, der wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich ist: Bleiacetat, Zinksulfat, und Quecksilberchlorid fällen weisse Niederschläge, dagegen ist das Baryum- und Calciumsalz löslich.

Bei der Anhydridbildung müsse aus dieser Säure offenbar ein aus zehn Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom bestehender Ring sich bilden, doch führte der Versuch nur zu einem negativen Resultate. Er wurde in der Weise angestellt, dass 0.3 g der Substanz im Reagenzröhrchen zunächst im Metallbade auf 300—320° C. erwärmt wurden, bei welcher Temperatur jedoch bloss ganz geringe Spuren Wasser fortgingen. Bei stärkerem Erhitzen in der freien Flamme destillirte unter Verkohlung ein braunes Oel über, das sofort erstarrte; die Masse wurde auf einem Thonteller ausgebreitet, und mit wenig Aether gewaschen; sie zeigte dann den Schmelzpunkt 222—224° und besass alle Eigenschaften der Paraphenylendipropionsäure. Es hatte also theilweise Zersetzung der Substanz aber keine Anhydridbildung stattgefunden.

Paraphenylendipropionsäuremethylester.

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH_2\ CH_2\ CO\ OC\ H_3 \\ CH_2\ CH_2\ CO\ OC\ H_3 \end{matrix}$$

Man erhält denselben durch vierstündiges Kochen des Silbersalzes der Säure mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Jodmethyl. Nach dem Abfiltriren des Jodsilbers und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt er als weisse Krystallmasse, die aus Methylalkohol umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurde.

0.16225 g gaben 0.3995 g CO_2 und 0.1050 g H_2O

Berechnet für $C_{14} H_{18} O_4$	Gefunden
C = 67.20	C = 67.14
H = 7.20	H = 7.19
O = 25.60	O = 25.67

Der Körper ist schwer in kaltem, leichter in heissem Methyl-Alkohol löslich, und krystallisirt daraus in schönen, farblosen glänzenden Tafeln. Schmelzpunkt 115° C.

Versuche zur Gewinnung eines Paranaphtalinderivates.

von der Formel

Der Versuch, in dem Metaxylylendimalonsäureester eine Ringbildung zu bewerkstelligen hatte zwar ein durchaus negatives Resultat ergeben, doch folgt daraus nicht, dass auch bei der entsprechenden Paraverbindung eine solche unmöglich war und wurde daher auch bei dieser der Versuch gemacht, den ich wie folgt ausführte:

Eine Lösung von 12 g Paraxylylendimalonsäureester wurde mit einer ätherischen Lösung von Natriumäthylat

(1.4g Natrium) gemischt, und dann langsam 5 g Brom zugesetzt. Beim Eintröpfeln verschwindet die braune Farbe des Broms momentan; als alles zugefügt war, wurde Wasser zur Lösung gegossen und nach dem Waschen und Trocknen der Aether vollständig abdestillirt. Es resultirte ein schweres Oel, das sich als bromhaltig erwies; es wurde 24 Stunden sich selbst überlassen, nach welcher Zeit sich eine Quantität von Krystallen abgeschieden hatte, die auf einem Thonteller ausgebreitet und mit kaltem Methylalkohol gewaschen wurde. Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhielt ich 4½ g einer prachtvoll krystallisirenden Substanz, die den Schmelzpunkt 107—108° C. zeigte und bei der Analyse Zahlen gab, welche auf die Formel

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH_2\ C\ Br\ (CO.OC_2 H_5)_2 \\ CH_2\ C\ Br\ (CO.OC_2 H_5)_2 \end{matrix}$$

führten:

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
C = 45.6%	C = 45.9%	—
H = 4.8%	H = 5.1%	—
Br = 27.5%	—	Br = 26.5%

I. 0.2370 g gaben 0.3990 g CO_2 und 0.1090 g H_2O
II. 0.2900 g „ 0.1820 g Ag Br.

Dieser Körper, der also als Paraxylylendibrommalonsäureester anzusehen ist, löst sich leicht in heissem, schwerer in kaltem Methylalkohol.

Seine Constitution bewies ich durch Ueberführung in Paraxylylendimalonsäureester mittelst Reduction durch Zinkstaub und Eisessig. Das Brom wird viel leichter eliminirt als das Chlor in der entsprechenden Chlorverbindung und die Reduction geht ganz glatt vor sich. Durch Beendigung derselben wurde mit Aether extrahirt, und erhielt ich schliesslich Paraxylylendimalonsäureester, was aus dem Schmelzpunkt (51°) und den sonstigen Eigenschaften des Produktes

unzweideutig sich ergab. Es kann demnach nicht zweifelhaft sein, dass das Brom aus der Natriumverbindung das Natrium herausgenommen hatte, dafür aber 2 Bromatome an die Stelle der Natriumatome getreten waren. Die Reaction scheint nach folgender Gleichung zu verlaufen

$$2\ C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\ C\ Na\ (CO\ .\ OC_2H_5)_2 \\ CH_2\ C\ Na\ (CO\ .\ OC_2H_5)_2 \end{matrix} + 2\ Br_2$$

$$= C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\ C\ Br\ (CO\ .\ OC_2H_5)_2 \\ CH_2\ C\ Br\ (CO\ .\ OC_2H_5)_2 \end{matrix} + 2\ NaBr$$

$$+$$

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\ C\ Na\ (CO\ .\ OC_2H_5)_2 \\ CH_2\ C\ Na\ (CO\ .\ OC_2H_5)_2 \end{matrix}$$

Meines Wissens ist dies der erste Fall in dem eine solche Reaction beobachtet wurde, und dürfte die Thatsache daher von einigem Interesse sein. Eine Ringbildung hatte jedenfalls nicht stattgefunden und erscheint daher auch die Existenzfähigkeit eines Pararinges mehr als zweifelhaft.

Auch bei Anwendung von Jod statt des Bromes wird kein Ring erhalten; der Versuch wurde in genau derselben Weise wie oben beschrieben mit der berechneten Menge Jod angestellt und ein Oel erhalten, das nicht zum Erstarren zu bringen war, jedoch gebundenes Jod enthielt; beim Erhitzen im Reagenzrohre entwickelten sich nämlich violette Dämpfe und es sublimirte etwas Jod die obere Wandung des Rohres. Die Analyse des rohen Productes zeigte jedoch, dass nur 2–2½% Jod darin enthalten waren, und war daher Paraxylylendijodmalonsäureester gar nicht oder nur in sehr geringer Menge entstanden; derselbe müsste 38% Jod enthalten:

Da nichts Krystallisirtes aus dem Product erhalten werden konnte spaltete ich es, wie bei den Versuchen mit der Metaverbindung beschrieben, Kohlensäure durch Erhitzen auf 120—180° C. ab, und bekam als Hauptmenge Krystalle die sich als Paraphenylendipropionsäure erwiesen; ausser-

dem war ein öliges Zersetzungs-Product erhalten, das Nichts Krystallisirbares mehr enthielt. Jod hatte also so gewirkt wie auf die Natriumverbindung des Metaxylylendimalonsäureesters, d. h. einen Theil der Substanz zerstört, und aus dem Rest denselben Ester zurückgebildet.

Paraphenylendiacrylsäure.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH = CH \,.\, CO\,OH \\ CH = CH \,.\, CO\,OH \end{matrix}$$

Nach den Untersuchungen von Perkin zersetzt sich Orthoxylylendichlormalonsäureester beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in Salzsäure, Alkohol, Kohlensäure, und Orthophenylendiacrylsäure, und zwar nach folgender Gleichung

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\,C\,Cl\,(CO\,.\,OC_2H_5)_2 \\ CH_2\,C\,Cl\,(CO\,.\,OC_2H_5)_2 \end{matrix} + 8\,K\,OH$$

$$= C_6H_4 \begin{matrix} CH = CH\,.\,CO\,OK \\ CH = CH\,.\,CO\,OK \end{matrix} + \begin{matrix} 4\,C_2H_5\,OH + 2\,KCl + \\ 2\,K_2CO_3 + 2\,H_2O \end{matrix}$$

Es schien nun interessant, denselben Versuch mit der Paraverbindung anzustellen, und verfuhr ich dabei wie folgt:

2 g Paraxylylendibrommalonsäureester wurden mit einer Lösung von 4 g Aetzkali in wenig Alkohol vier Stunden lang auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler gekocht, dann der Alkohol verdampft und Wasser zugesetzt. Aus der Lösung fällte verdünnte Schwefelsäure einen hellgelben flockigen Niederschlag, welcher mit Aether extrahirt wurde, und nach Verdampfen desselben als eine halbfeste Masse zurückblieb. Durch Kohlensäureabspaltung wurde etwa darin vorhandene vierbasische dann in die zweibasische Säure übergeführt, was man am besten durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erreicht.

So entstand ein gelber, flockiger Körper, der durch Lösen in wenig Ammoniak, Kochen mit Thierkohle, und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt wurde. Das Produkt bildete einen flockigen Niederschlag, welcher nach sorgfälti-

gem Auswaschen und Trocknen bei 100° folgende Zahlen bei der Analyse gab:

0,2010 g gaben 0,4840 g Co_2 und 0,0892 g H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$	Gefunden.
C = 66.05%	C = 65.67%
H = 4.59%	H = 4.96%
O = 29.36%	O = 29.37%

Er besteht also aus reiner Paraphenylendiacrylsäure, wie sie schon früher von Loew (Ann. 231, 361) durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf Terephtalaldehyd erhalten worden ist. Auch in seinen übrigen Eigenschaften stimmte dies aus Paraxylylendibrommalonsäureester entstandene Product vollkommen mit den von Loew angegebenen überein.

Metaxylylencyanid.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2CN.\\CH_2CN.\end{matrix}$$

Diesen Körper erhielt ich auf folgende Weise: 13 gr Metaxylylenbromid wurden in Alkohol gelöst, und ein geringer Ueberschuss reines Cyankalium in wässriger Lösung zugefügt. Eine Reaction findet erst beim Erwärmen statt; dieselbe war nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler beendigt. Der Alkohol wurde dann abdestillirt, Wasser zugesetzt, und der entstandene Körper — ein dunkelbraunes Öl — von der wässerigen Schicht vermittelst eines Tropftrichters getrennt. Ganz rein erhielt ich ihn nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch Fraktioniren im Vacuum; er stellt dann ein farbloses Oel dar, das nach einigem Stehen erstarrt; die Analyse gab folgende, auf die Formel von Metaxylylencyanid stimmende Zahlen:

I. 0,2195 g gaben 0,6155 g Co_2 und 0,1095 g H_2O
II. 0,2410 g „ 0,6775 g „ „ 0,1120 g „
III. 0,22425 g „ 34,75 cc N. Bar = mm . T = 7°

Berechnet für $C_{10}H_8N_2$	Gefunden.		
	I.	II.	III.
C = 76.92%	C = 76.48%	76.67%	—
H = 5.13%	H = 5.54%	5.16%	—
N = 17.95%	N = —	—	17.75%

Die Verbindung ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 28—29° C. und siedet unter 300 mm Druck bei 305—310° unter theilweiser Zersetzung. Sie ist in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroin und Wasser unlöslich.

Metaphenylendiessigsäure.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\,COOH. \\ CH_4\,COOH. \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser Säure wird das rohe Metaxylylencyanid ohne weitere Reinigung durch Kochen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler mit alkoholischem Kali verseift. Auf diese Weise wird das Kaliumsalz der Metaphenylendiessigsäure gebildet.

Die Verseifung findet nur ziemlich schwierig statt und erst nach ungefähr sechsstündigem Kochen hört die Ammoniakentwickelung auf. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst, auf Zusatz von einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure fällt eine kleine Menge einer braunen harzigen Verunreinigung aus; diese wird abfiltrirt, und die völlig klare wässerige Lösung zwanzig Mal mit reinem Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird dann mit Chlorcalcium getrocknet, und der Aether abdestillirt, die neue Säure bleibt als gelblich gefärbte krystallinische Masse zurück.

Um die Säure zu reinigen werden die Krystalle zuerst von wenig öliger Mutterlauge durch Ausbreiten auf einem Thonteller befreit, dann mit einer kleinen Menge Aether gewaschen und endlich zweimal aus Wasser umkrystallisirt. In dieser Weise gewinnt man sie in farblosen Nadeln, welche bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferten:

0,1697 g gaben 0.3840 g CO_2 und 0,0800 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden.
C = 61.86%	C = 61.54%
H = 5.15%	H = 5.25%
O = 32.99%	O = 33.22%

Metaphenylendiessigsäure schmilzt bei 170° C., sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Chloroform und Ligroin aber kaum löslich; aus Wasser krystallisirt sie in schönen konzentrisch gruppirten Nadeln.

Die Ausbeute an Säure durch Verseifung des Cyanids mittelst alkoholischem Kali ist beinahe quantitativ.

Durch Fällung einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber gewinnt man das Silbersalz als einen weissen amorphen Niederschlag: nach sorgfältigem Waschen mit Wasser wird das Salz zuerst auf einem Thonteller dann bei 100° C. getrocknet, und gab bei der Silberbestimmung folgende Zahlen

0,1305 g gaben 0,0685 g Silber

Berechnet für $C_{10}H_8Ag_2O_4$	Gefunden.
Ag = 52.8%	Ag = 52.5%

Aus einer wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt essigsaures Blei einen weissen amorphen, Zinksulfat einen weissen krystallinischen Niederschlag, der in Salzsäure und Ammoniak leicht löslich ist. Chlorbaryum und Chlorcalcium geben keinen Niederschlag.

Versuche zur Darstellung des Anhydrids der Säure wurden zunächst angestellt; zu diesem Zwecke wurden 0,2 g der reinen Säure vierzig Minuten lang in einem Metallbade auf 300—320° C. erhitzt, und hierauf destillirt. Es ging fast die ganze Menge als ein gelblich gefärbtes Oel über, das sofort erstarrte; nur wenig kohliger Rückstand blieb in der Röhre zurück. Das Destillat wurde auf einem Thonteller ausgebreitet, mit wenig Aether gewaschen, und zeigte dann den Schmelzpunkt sowie alle übrigen Eigenschaften der Meta-

phenylendiessigsäure. Es hatte also Anhydridbildung nicht stattgefunden.

Paraxylylencyanid.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\,CN. \\ CH_2\,CN. \end{matrix}$$

Um diesen Körper zu gewinnen, löst man 15 g Paraxylylenbromid in heissem Alkohol und fügt zu der Lösung 8 g Cyankalium in wenig Wasser gelöst hinzu.

Zuerst findet keine Reaction statt, beim Erhitzen aber bildet sich allmählig eine grosse Menge einer hellgelben flockigen Substanz, die jedoch nicht Paraxylylencyanid, sondern ein harziges Produkt einer complicirteren secundären Reaction ist. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler, bis der durchdringende Geruch des Bromids nicht mehr bemerkbar ist, wird der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei das Cyanid sich als eine weisse feste Substanz ausscheidet. Beim Schütteln mit Aether wird es gelöst, die in Aether unlöslichen Verunreinigungen aber bleiben zurück; die ätherische Lösung wird getrocknet und der Aether abdestillirt, worauf das Paraxylylencyanid als eine krystallinische Masse erhalten wird.

Um das Product zu reinigen löst man es in Aether und kocht einige Zeit auf dem Wasserbade mit Thierkohle, dann krystallisirt zweimal aus Aether um: in dieser Weise gewinnt man den Körper in prachtvollen langen dreiseitigen Prismen, welche bei 96° schmelzen.

Bei der Analyse wurde das folgende Resultat erhalten:

I. 0,1690 g gaben 0,4755 g CO_2 und 0,0820 g H_2O

II. 0,12425 g „ 19,7 CC N. Bar. = 718° T. = 7°

Berechnet für $C_{10}H_8N_2$	Gefunden	
	I.	II.
C = 78.90%	C = 76.73%	—
H = 5.13%	H = 5.39%	—
N = 17.95%	N = —	18.16%

Ich habe den Versuch mehrfach variirt, um die Bildung der in Aether, Alkohol, Alkalien und Säuren unlöslichen Verunreinigungen zu vermeiden; doch ist es mir nicht gelungen eine bessere Methode als die oben beschriebene ausfindig zu machen. Die Ausbeute an Paraxylylencyanid ist daher eine schlechte und beträgt höchstens 50% von der zu erwartenden Menge.

Paraphenylendiessigsäure.

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH_2\ COO\ H. \\ CH_2\ COO\ H. \end{matrix}$$

Diese Säure wird durch Verseifung des im obigen beschriebenen Körpers gewonnen. Zu diesem Zwecke fügt man zu einem Ueberschuss einer wässerigen methylalkoholischen Kalilösung 2 Gramm Paraxylylencyanid hinzu, und kocht auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler bis keine Ammoniakentwickelung mehr wahrzunehmen ist: hierauf wird der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand in Wasser gelöst; beim Ansäuern mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure fällt die Paraphenylendiessigsäure theilweise mit einer kleinen Menge einer braunen Verunreinigung zusammen aus. Beim Ausschütteln mit Aether wird die Säure gelöst, während die unlöslichen Flocken zurückbleiben, die ätherische Lösung wird getrocknet und der Aether abdestillirt, worauf die Säure als krystallinische Masse hinterbleibt. Die Ausbeute ist beinahe die theoretische. Um sie zu reinigen wurde sie in Alkohol gelöst, und mit wenig Thierkohle einige Zeit gekocht, die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, und der Rückstand zweimal aus eine Spur Alkohol enthaltendem Wasser umkrystallisirt.

Auf diese Weise wird die Säure in schönen farblosen Nadeln erhalten, welche bei 240—241° C. schmelzen:

Paraphenylendiessigsäure ist in Alkohol leicht, weniger in Wasser und Aether löslich. bei der Analyse derselben wurden die folgenden Zahlen gefunden:

0.1730 g gaben 0.3920 g CO_2 und 0.0850 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
C = 61.86	C = 61.80%
H = 5.15	H = 5.46%
O = 32.99	O = 32.74%

Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer neutralen wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes fällt das Silbersalz als weisser amorpher Niederschlag aus; nach dem Waschen wird es auf einem Thonteller und dann bei 100° C. getrocknet.

Die Silberbestimmung gab folgende Zahlen:

0.2805 g gaben 0.1473 g Silber

Berechnet für $C_{10}H_8Ag_2O_4$	Gefunden
Hg = 52.8%	Hg = 52.5%

0.2 g der reinen Säure wurden eine halbe Stunde in einem Metallbade auf 300—320° erhitzt, hierauf das Product destillirt, und das sofort erstarrende Oel auf einem Thonteller mit wenig Aether gewaschen. Die erhaltene Substanz zeigte den Schmelzpunkt der angewandten Säure 240—242° C.

Es ist daher klar, dass auf diese Weise kein Anhydrid gebildet worden ist.

Metaxylylendiäthyläther.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - OC_2H_5\\CH_2 - OC_2H_5\end{matrix}$$

Eine neue Methode zur Darstellung von Isophtalsäure.

Das bisher angewendete Verfahren zur Darstellung von Isophtalsäure besteht bekanntlich darin, dass man Metaxylol mit Chromsäuremischung oxydirt (Fettig, Velguth, Ann. 148 S. 11). Diese Methode jedoch ist wegen der ausserordentlichen Beständigkeit des Kohlenwasserstoffes mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, und selbst durch tagelanges Kochen gelingt es nicht, eine quantitative Ausbeute zu erzielen. Es

schien daher von Werth zu sein eine neue Methode zur Darstellung dieser wichtigen Substanz auszuarbeiten, und ist mir dies wie folgt in befriedigendster Weise gelungen.

Zunächst wird Metaxylol bei 125° C mit Brom behandelt und zwar in dem zur Erzeugung von Xylylenbromid erforderlichen Verhältniss, also 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül Metaxylol. Dann kocht man das rohe Product mit überschüssigem alkoholischem Kali, wobei sich nach folgender Gleichung Metaxylylendiäthyläther bildet

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH_2 Br \\ CH_2 Br \end{matrix} + 2\,KOH + 2\,C_2 H_5 OH =$$

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH_2 OC_2 H_5 \\ CH_2 OC_2 H_5 \end{matrix} + 2\,KBr + 2\,H_2 O.$$

Wenn man diesen Körper mit Chromsäuremischung in der Kälte behandelt, so erhält man eine quantitative Ausbeute von Isophtalsäure.

Zunächst wurde jedoch der Aether rein dargestellt, und einer Untersuchung unterworfen, da derselbe bis jetzt noch nicht dargestellt ist. Zu diesem Behufe kochte ich reines Metaxylylenbromid sechs Stunden lang unter dem Rückflusskühler mit einer Lösung von alkoholischem Kali, die doppelt so viel als die berechnete Quantität Aetzkali enthielt; sodann fügte ich Wasser hinzu und hob das Oel, welches sich ausschied, von der Flüssigkeit ab; es wurde in Aether gelöst, die Solution gut gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, worauf die rohe Substanz in Form eines braunen, dicken Oeles zurückblieb.

Dasselbe enthielt etwas Brom, entweder von unverändertem Metaxylylenbromid, oder von einem nach der Formel

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH_2 OC_2 H_5 \\ Br. \end{matrix}$$

zusammengesetzten Zwischenproduct herrührend; um es fortzubringen, wurde das Product mit Eisessig und Zinkstaub behandelt.

Beim Fraktioniren ging sodann fast die ganze Quantität zwischen 235°—255° über; nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation erhielt ich die Substanz rein, in Form eines beweglichen, farblosen Oels, das bei der Analyse folgende Zahlen gab

0.1392 g gaben 0.3805 g CO_2 und 0.1153 g H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_2$	Gefunden
C = 74.23%	C = 74.53%
H = 9.28%	H = 9.19%
O = 16.49%	O = 16.28%

Es siedet bei 246°—248° C (712 mm uncorr. Druck) und erstarrt nicht bei 0° C; mit dem von Leser (Ber. XVII. 1825) dargestellten, bei 247°—249° (720 mm Druck) siedenden Orthoxylylendiäthyläther ist es isomer.

Wenn man den Aether zur Darstellung von Isophtalsäure benutzen will, ist es selbstverständlich unnöthig ihn ganz rein darzustellen; man versetzt vielmehr einfach das Rohproduct der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Metaxylylenbromid mit einem Ueberschuss Kaliumbichromats in einem grossen Kolben und fügt Schwefelsäure hinzu. Die Reaction verläuft unter starker Erwärmung sehr energisch; wenn man mit grösseren Quantitäten arbeitet ist es rathsam, die Schwefelsäure allmählig zuzusetzen, da sonst die Flüssigkeit leicht überschäumt.

Nach Beendigung der Oxydation findet sich die Isophtalsäure als weisses sandiges Pulver auf dem Boden des Gefässes; sie wird abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Da es schwierig ist alle Mutterlauge durch blosses Aussüssen zu entfernen, thut man am besten die Säure in Natriumcarbonat zu lösen, nach Abfiltriren von Chromoxyd nochmals mit Schwefelsäure zu fällen.

Der Körper ist dann analysenrein, wie die folgenden Zahlen bewiesen:

0.1477 g gaben 0.3128 g CO_2 und 0.0500 H_2O

Berechnet für $C_8 H_6 O_4$	Gefunden
C = 57.77%	C = 57.75
H = 3.61	H = 3.76
O = 38.62	O = 38.49

Jedenfalls ist die im obigen beschriebene Methode der bis jetzt gebräuchlichen weitaus vorzuziehen, denn sie gestattet in verhältnismässig kurzer Zeit aus Metaxylol eine theoretische Ausbeute an Isophtalsäure, während man früher Tage brauchte, um nur wenige Gramm zu erhalten.